PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number :

07-281455

(43) Date of publication of application: 27.10.1995

(51) Int. CI.

G039 5/05 GO3G 5/05

(21) Application number: 05-071993

(71) Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22) Date of filing :

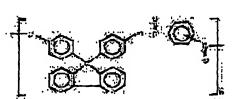
11.04.1994

(72) Inventor · YOKOTA SABURO

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIO PHOTORECEPTOR

(57) Abstract.

PURPOSE: To maintain durability, to prevent the occurrence of image defects at the time of repetitive use and to oneure stable electrical charanteristics by using polyaryiate resin in combination with a cread compd. CONSTITUTION: When a photosensitive layer contg. a photoconductive material and a binding realn is formed on an electric conductive aubstrate to obtain an alactrophotographic photoreceptor, polyarylate resin having structural units represented by formula I is incorporated into the bonding rosin in the photosensitive layer and a cresol compd. having a structural unit represented by formula II is incorporated into the photosensitive layer, in the formula I, halogen, an aliphatic group which may have a substituent or a carbocyclic group which may have a substituent may be substd. for H an each arom. group and (n) ic an integer of 10-1.000. In the formula II. each of R1 and R2 is H, an aliphatic group which may have a substituent or a carbocyclic group which may have a substituent.





Щ.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's docision of

re lection?

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Data of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(18)日本国特許庁(リア)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出限公阴番号

特開平7-281456

(43)公開日 平成7年(1995)10月27日

技術表示箇所 FI 广内整理科导 惯则田子 (51) int.Cl.4 G03G 5/05 101 104 B 審査協求 未結束 前求項の数3 OL (全 7 頁) (71)出題人 000002886 **特展平8-71993** (21)出類滑号 大日本イン十化学工業株式会社 東京都板桶区扳下3丁目35番68号 严成6年(1994)4月11日 (22) 出颇日 (72) 究明者 横田 三郎 埼玉県岩根市加倉4-25-26 (74)代型人 弁理上 高橋 勝利 (54) [発明の名称] 電了写真用感光体 (57) 【英約】 (1) 【様成】 連貫性支持体上に、光楽電性物質、一般式 【作1】

(労香環上の水素原子:ハロゲン原子、 匠換态を有していてもよい脂肪族态、 環境基を有していてもよい成素環 基で環境されていてもよく、n;10~1000間の 整数)で表わされる保逸単位を有するポリアリレート、 及びクレゾール系化合物を含有する感光度を有する電子

写真用感光体。

【効果】 耐久性に優れ、繰り返し使用時の両機欠陥の 出現がなく、電気的特性に安定な電子写真用際光体を提 供できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持休上に、光導電性物質及び結 無掛胎を含有する配光層を設けて成る電子写真用悪光体

(式中、芳香摂上の水素原子は、ハロゲン原子、 置換基を有していてもよい脂肪疾患、 置換基を有していてもよい皮素環島で関換されていてもよく、 ロは10~100 いの間の整数を安わす。) で表わされる構造単位を有するポリアリレートを含有し、かつ、 略光層中に一般式

(ii) 【化2】

(式中、R'及びR'は水素原子、微機道を有していてもよい脂肪疾道、或いは置換器を有していてもよい旋素理 あを表わす。)で表わされる権治単位を分子内に有する クレゾール系化合物を含有することを特徴とする電子等 軍用緊光体。

【騎求項2】 クレソール系化合物が、2,6ージーto rtープテルーp・・クレソールである請求項1記載の電子 写真用感光体。

【請求項3】 クレゾール系化合物の使用割合が、結着 樹脂の1~10萬量%の範囲にある請求項1又は2能成 の電子写真用感光体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

[0002]

【従来の技術】一般に虚布方式によって形成される電子 写真用感光体の弱光層に用いるバインダーとしては、疎 水性で、電気能縁性のフィルム形成可能な樹脂を用いる にとが好ましいと言われている。

【0003】しかしながら、従来用いられてきた树脂では、椒椒的強度及び電子写真特性の両面で十分要求特性を満足できる膨光層が得られておらず、起に優れた特性の電子写真用感光体を実現するため、改良が強く望まれてきた。

において、窓光厝の結煮樹脂が一般式 (1) 【化1】

が大きく、また機械的強度が使れているため、従来より電子写真用感光体の感光層の結構機能として検討されてきた。例えば、特開昭56-135844号公報には、商品名「ローボリマー」として市販されている特定の構造のボリアリレートを結婚機能として用いる技術が開示されている。しかしながら、ローボリマーは、機械的強度が比較的優れているものの、溶剤に溶解した際にゲル化を生じ易い等、強利としての安定性が悪く、また、得られた感光層においても、繰り返し時の電気的特性が不安定で、実用化するためには小十分なものであった。

10005】これらの点を改善する方法として、本乳明 有らは、特別平5~287001号公報において、特定 の構造を持つポリアリレートを用いることにより、従来 の電子写真用感光体の機械的、電気的特性が改善され、 更に逸料としての安定性にも優れた。案用上より所まし い電子写真用感光体が実現できる技術を閉示した。

[0000]

【宛明が解決しようとする原題】しかしながら、該ボリアリレート樹脂を用いた電子写真用感光体は、機械的強度に優れ、感光層の摩拜量が少ないために、感光体の表面層に含まれる電荷輸送物質或いは電荷発生物質が、電子写真プロセスにおいて必然的に生じるオゾン、窒素化含物等による化学的影響を長期に亘り受け続けることになり、その結果、繰り返して使用した際の像域れ等の画像欠陥や、残留電位の上界等が生じ易くなることが判明した。

【0007】 不発明が解決しようとする課題は、特定構造のポリアリレートを用いた感光度を有する電子写真用 競光体において、耐久性を維持しつつ、繰り返し使用時の画像欠陥の出現がなく、安定した電気的特性を有する 電子写真用感光体を提供することにある。

[0008]

【課題を解決するための手段】発明者らは、特定構造のポリアリレート機能の実用化に付いて綿密な検討を行った額果、酸ポリアリレート機能にクレゾール系化合物を併用することにより、極めて好遺な特性の電子写真用感光体が実現できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明は、上記課題を解決するために、過程性支持体上に、光導管性物質及び輸着樹脂を合

有する恋光度を設けて成る電子写真用感光体において、 感光度の結系数胎が一般式(I)

[0010]

【0011】(式中、芳香選上の水素原子は、ハロゲン原子、電機基を有していてもよい脂肪族差、置換基を有していてもよい脱素改善で度換されていてもよく、nは10~1000間の整数を裹わす。)で表わされる構造単位を有するポリアリレートを含有し、かつ、密光層中に一般式(II)

[0012] [4:4]

【0018】(式中、R¹及びR²は水条原子、電機基を 有していてもよい脂肪族器、或いは電機基を有していて もよい農業環塞を表わす。)で表わされる構造単位を分 子内に有するクレゾール系化合物を含有することを特徴 とする電子写真用感光体を提供する。

【0014】本発明で使用する上記一般式(1)で扱わられるポリアリレートは、市販品として入手可能であり、例えは、イソノヴァ社員の「15ARYL255」等が挙げられる。

【0018】 歴光層の結構樹脂としては、一般式(1)で表わされるポリアリレートが用いられるが、必要に応じて他の樹脂を適当な割合で混合して用いることもできる。

【0017】必要に応じて混合して用いる樹脂として は、電気絶縁性のフィル人形成可能な高分子面合体が好 市しい。このような高分子食合体としては、例えば、ボ リカーボネート、ポリエステル、メタクリル樹脂、アク リル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ ステレン、ポリビニルアセテート、スチレン・ブタジエ ン共成合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル重合 体、塩化ビニルー酢酸ビニル共量合体、塩化ビニルー酢 酸ビニルー無水マレイン酸共飲合体、シリコン樹脂、シ リコンーアルキッド樹脂、フェノールーホルムアルデヒ F樹脂、ステレンーアルキッド樹脂、ポリーNーピニル カルパソール、ポリピニルブチラール、ポリピニルフォ ルマール、ポリスルホン、カゼイン、ゼラチン、ポリビ ニルアルコール、エチルセルロース、フェノール樹脂、 ポリアミド、カルボキシーメテルセルロース、塩化ビニ リテン系ポリマーラテックス、ポリウレタン等が挙げら れるが、これらに限定されるものではない。これらの高 分子配合体は、本発明で使用する上記一般式(1)で表 わされるポリアリレート徴配と併用する際に、単独で併 用することもでき、2種類以上を混合して併用すること もできる。

【0018】なお、クレゾール系化合物は、上記結番樹脂に対し、1~10重量%の割合で添加されることが好ましい。

【0019】本苑明においては、竪光度の構造は様々な形態を取ることができる。その例を図1~4に示した。 【0020】図1の電子写真用態光体は、電荷発生材料を結婚樹脂に分散させてなる感光層を設けたものである。図2は電荷発生材料と電荷輸送材料を執着機能に分散させてなる感光層を設けたものである。図3及び図4は電荷発生材料を主体とする電荷輸送暦を積層した感光層を設けたものである。これらの感光層の順厚は5~50μmの範囲が好ましい。

【0021】 むた、感光限が2つ以上の倍からなる機構 型電子写真用感光体においては、少なくとも最上層が不 発明の構成製件を満たすように設計することにより、不 簡発明の効果が得られる。

【0022】本発明の電子写真用感光体に用いられる導 電性支持体としては、例えば、アルミニウム、角、風 鉛、ステンレス、クロム、ニッケル、モリブデン、パナ

ジウム、インジウム、金、白念等の金属又は合命を用いた金属板、金属ドラム、金属ベルト」 あるいは毎種性ボリマー、酸化インジウム等の多葉性化合物やアルミニウム、パラジウム、金等の金属又は合金を塗布、熱着、めるいはラミネートした低、プラスチックフィルム、ベルト等が挙げられる。

【0023】感光度に用いられる理荷発生材料としては、例えば、アゾ系颜料、キノン系顔料、ベリレン糸顔料、インジゴ系顔料、ボオインジゴ系顔料、ビスペンゾイミダゾール系頭料、テオインジゴ系顔料、キナウリドン系顔料、キノリン系顔料、レーキ顔料、アゾレーキ顔料、アントラキノン系顔料、レーキ顔料、アゾレーキの料、アントラキノン系顔料、オキサジン系顔料、アプレン系の質料、アプレン系の質料、カサジン系の製、アプリンム系の製、カサンテン染料、シアニン系染料等のでの有機顔料、染料や、更にアモルファスシリコン、アモルファスセレン、テルル、セレンーテルル合金、確化カドミウム、硫化アンチモン、酸化風鉛、硫化皿鉛等の振機材料を挙げることができる。

【0024】これらの材料は結着物脂に分散され塗布されるか、種店した設光度の場合の最上層以外の店として形成する場合には、真空蒸煮、スパックリング、CVD 供等の手段により成該されて、窓光層に使用することができる。

[0025] 電荷発生物費はここに銀げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0026】また、電荷輸送物質としては一般に電子を輸送する物質と正孔を輸送する物質の2種類に分類だれるが、本発明の電子写真用感光体には適者とも使用することができる。

【0027】双子輪送を貫としては、例えば、クロワニ ル、プロモアニル、アトラシアノエチレン、テトラシア ノキノジメクン、2, 1, フートリニトロー9ーフルオ レノン、2, 4、5, 1ーテトラニトロー9ーフルオレ ノン、9ージシアノメチレンー2、4、7ートリニトロ フルオレノン、9ージレアノメテレンー2、4、5、7 ーテトラニトロソルオレノン、2, 4, 5, 7・テトラ ニトロキサントン、234,011リニトロチオキサン トン、アトラニトロカレバソールクロラール、2、3~ ジクロロー6、6ージンアノペンゾキノン、2、4、7 ートリニトロー9,1カーフェナントレンキノン、ナト ラクロロ無水フタール離、ジフェノキノン誘導体等の有 機化合物や、アモルファスシリコン、アモルファスセレ ン、アルル、セレンーテルル合金、硫化カドミウム、硫 化ナンチモン、酸化亜鉛、硫化亜鉛等の無機材料が挙げ られる。

【0028】正孔輸送物質としては、低分子化合物では、例えば、ピレン、Nーエチルカルパプール、Nーイ

ソプロピルカルパソール、N-フェニルカルパゾール、 あるいはNーメデル・2ーフェニルヒドラジノー3ーメ ナリデンー9ーエチルカルパソール、N. Nージフェニ ルヒドラジノー3~メチリデン-8-エチルカルバゾー ル、p-N、N-ジメチルアミノベンズアルデヒドジフ ェニルヒドラゾン、p~N、N-グエチルアミノペンズ アルザヒドジフェールヒドラゾン、p N, Nージフェ ニルアミノベンズアル デヒドジフェニルヒドラゾン、等 のヒドラソン類、2, 5ーピス(pージェチルアミノフ ェニル) 〜1, 3, 4〜オキサジアゾール、1〜フェニ ルー3ー (pージェチルアミノスチリル) ー5ー(p-ジェチルアミノフェニル) ピラゾリン等のピラゾリン 動。トリフェニルアミン、N, N, N', N'·テトラ ノェールー1, 1'ージフェニルー4, 4'ージアミ ン、N, N' -・ジフェニルーN, N' ーピス(3ーメチ ルフェニル) ー1、1' ーピフェニルー4、4' ージア ミン等が挙げられる。また、高分子化合物としては、例 えば、ポリーNービニルカルバソール、ハロゲン化ポリ ーN-ビニルカルパソール、ポリビニルピレン、ポリビ **ールアンスラセン、ポリピニルアクリジン、ピレンーホ** ルムアルデヒド街艦、エチルカルパソールーホルムアル デヒド樹脂、エチルカルパゾールーホルムアルデヒド樹 **能、トリフェニルメタンポリマー、ポリシラン等が挙げ**

【0029】 銀荷輸送物質は、ここに挙げたものに限定されるものではなく、その使用に際しては単独、あるいは2種類以上混合して用いることができる。

【0030】また、これらの電荷輸送剤とともに可認 剤、増感剤、表面改電剤薬の激加剤を使用することもで 含る。

【0031】可塑剤としては、例えば、ピフェニル、塩化ピフェニル、タ・フェニル、ジブチルフタレート、ジエチレングリコールフタレート、ジオクチルフタレート、トリフェニル燐酸、メチルナフタレン、ベンプフェノン、塩素化パブフィン、ポリプロピレン、ポリステレン、各種フルイロ炭化水素等が学げられる。

【0032】 増照剤としては、例えば、クロラニル、テトラシアノエチレン、メチルパイオレット、ローダミン日、シアニン染料、メロシアニン染料、ピリリウム染料のボボディの。

【0033】 変面改質剤としては、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂等が挙げられる。

【0034】更に本発明においては、基電性支持体と感光層との接着性を向上させたり、支持体から感光層への自由を荷の注入を阻止するため、基理性支持体と感光層の間に、必要に応じて中間層を設けることもで含る。これらの層に用いられる荷料としては、前部感光層の結着、樹脂に用いられる高分子化合物の他、酸化アルミニウム、酸化建煮、酸化锅、酸化チタン等が挙げられる。この接着剤度あるいはパリヤー層は上記材料を導電性支持

体上に登工、真空蒸発、スパッタリング。CVD法等の 手段により形成することができる。

【0035】精歴型電子写真用感光体を浸渍数工によっ て形成する場合、上記の電荷発生剤や電荷輸送物質を結 疫樹脂等に混合したものを溶剤に溶解した塗料を用いる が、結婚樹脂を溶解する溶剤は、紡器樹脂の種類によっ て異なるが、下層を溶解しないものの中から選択するこ とが好ましい。具体的な有機溶剤の例としては、例え ば、メタノール、エタノール、nープロパノール等のア ルコール弾:アセトン、メテルエテルケトン、シクロへ キサノン等のケトン類(N、Nージメアルホルムアミ ド、N、Nージメブルアセトアミド等のアミド頭:テト ウヒドロフラン、ジオキサン、メチルセロソルブ等のエ ーテル競;酢酸メチル、酢酸エチル等のエスナル類;ジ メチルスルホキシド、スルホラン等のスルホキシド及び スルホン難;塩化メテレン、クロロホルム、四塩化炭 添、トリクロロエタン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロルベンゼン。 ジクロルベンゼン等の芳香族類などが挙げられる。

[0038]

【実施例】以下、東面例により本発明を具体的に説明するが、これにより本免明が実施例に限定されるものではない。尚、実施例中「部」とあるのは「食量部」を示す。

【ロロヨフ】(実施例11)メタノールフ部及びnープタ

ノール7部から成る混合溶媒にポリアミド樹脂(商品名「アミランOMー8000」東レ社類)1部を溶解した溶液を得た。この溶液を用いた浸透速工法により、底後30mm、長さ260mmのアルミニワム製ドラムの外向面に、乾燥後の原庫が1μmのバリヤー唐を設けた。

【0038】次に、α型・ケニルフタロシアニン6部、フテラール樹脂(歯晶名「エスレックBLー1」積水化学社製)5部及び塩化メテレン190部を混合し、振動ミルを用いて電荷発生層形成用の塗料を得た。この塑料を用いた浸透速で決により、上記パリヤー層の上に乾燥後の膜原が0、4μmの電荷発生層を形成した。

【0039】更に、正礼輸送物費である式 【0040】 【化5】

C2Ha [0041] で表わざれるヒドラソン化合物10部、式 [0042] 【化 8】

【0048】で表わされるボリアリレート初間(n=約200、商品名「ISARYL255」イソノヴァ社
即】10部及び2、aージーtertープチル・p・クレゾール1部をジオキサン80部に溶解して得た電荷輸送層形成用の変料を得た。「この変料を用いた過渡数工法により、上記電荷鉛生層上に乾燥後の順序が20μmの電荷輸送層を形成する事により、電子写真整光体を得た。

【0044】(露施例2)実施例1において、電荷輸送

府形成用の塗料を探成する2,6-ジーtortープチルー p・ウレゾールの使用量を0、1部とした以外は、解析 例1と同様にして電子写真用感光体を得た。

【ロロ45】(実施例3)実施例1において、電荷輸送 関形成用の塗料を構成するヒドラゾン化合物に化えて、 式

[0040] [化7]

[0047]で表わされるペンジジン化合物 (正孔輸送

 【0049】(比較例2) 家施例1において、取荷輸送 階形成用の逸料を検配するボリアリレート例能「13ARY125S」に代えてポリカーポネートを樹脂(商品名1ユービロンZ-200」三菱ガス化学社製)を用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真用歴光体を得た。

【0050】(比較例4)異施例1において、電荷輸送 磨粉成用の塗料を模成するボリアリレート樹脂「ISA RYL25S」に代えて一般的なポリアリレート樹脂 (商品名「UーポリマーU100」ユニチカ社図)を用 いた以外は、実施例1と同様にして電子写真用感光体を 得た。

【ロロ51】(評価)各案施例及び各比较例で特たドラ

ム状な子写真用感光体について、市販のレーザーブリン クー(商品名「LBP-RII」キャノン社製)を用いて 耐刷性を評価した。

【0052】試験方法は、レーザープリンターのEPカートリッジに、試作した電子写真用感光体を執着し、トナーを補給しながら連続印刷を行い、画像状態の評価を行うと共に、初期の感光層の膜厚と耐刷試験後の弱光度の膜厚を測定し、その差分から摩耗量を求めることによって行った。

【0053】表1に、初期及び3万枚の印字試験後の評価結果を一覧表にして示した。

[0054]

【表1】

政化件	初期面像	3万枚印刷後の両像	型花品
夹施例1	商品質	初期回像から殆ど変化なし	3 µm
实施例 2	同上	在帶本機座低下	2 um
尖施例 8	同上	初期回像から殆ど変化なし	3 µm
比較例1	同上	漢度低下、甲字両像が周方向に命む	2 µm
比較例 2	同上	が状ではなけ、地形れ発生	6 µm
比較例 3	地汚れ有り	均汚れ劣化、風点発生	4 µm

【0055】上表から明らかなように、クレゾール系化会物を樹脂に対して10度量%添加した実施例1及び3の電子写真用感光体は深加していない比較例1の電子写真用感光体に比べ、感光層の摩託量に若干の増加が見られるが、画像特性は印字試験後も初期と殆ど変わらず、優れた耐別性を示した。また、クレゾール化合物の添加量を1重量%とした実施例2の電子写真用野光体は、摩耗量の値は比較例1と殆ど同一であるが、画像特性の変化は宇干の印字濃度低下だけに留まり、充分実用的な特性であった。

【0088】一方、クレゾール化合物を添加していない 比較例1の電子写真用感光体は、本発明のポリアリレー ト樹脂を用いているため摩轄性に優れているが、3万枚 印字試験後の画像には周方向に像が滲む、いわゆる像派 れ現象が見られた。

【0057】また、クレソール化合物を添加しても、電子写真用感光体用として一般的なポリカーボネート2樹間を用いた、比較例2の電子写真用感光体は磨耗特性に劣り、そのため3万枚印字試験後の画像には、感光層の摩域による欠陥が明瞭に発現した。

【0058】また、同じく従来より公知な汎用のポリア いレート場所を用いた比較例8の電子写真用窓光休は摩 耗量に若干の向上は見られるが、初期から帯電能が劣 り、それが原因で画像に地汚れが見られ、耐刷試験によ りその傾向が一層顕著となった。

【0059】これらの結果から明らかなように、本解発明のポリアリレート樹脂とクレゾール系化合物の組み合わせには、顕著な耐刷特性の向上が見られることが明らかであり、また実施例1及び2の結果からみて、クレゾル系化合物の最適な添加量は樹脂に対して1~10貫量%の範囲内にあることが理解できる。

[naoo]

【発明の効果】本発明の電子写真窓光体は、導致性支持体の上に一般式(1)で表わされるポリアリレート掛胎及び一般式(!!)で扱わされるクレゾール系化合物を含有させることにより、電子写真装置での繰り返し使用に好適な耐久性と安定性を兼わ備えたものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本無明の電子写真用影光体の面構成の一例を示す模式所面図である。

【図2】 本発明の電子写真用恐光体の唐標成の一例を示す模式所面図である。

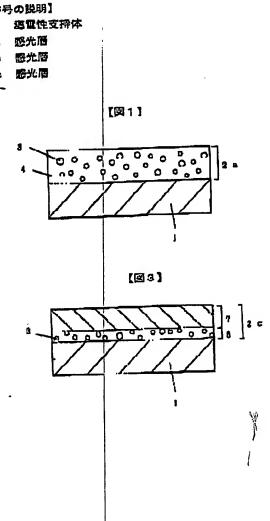
【図2】木発明の電子写真用感光体の蜃楼成の一例を示

【図4】本発明の電子写真用感光体の層機成の一例を示 す技式断面図である。 【符号の説明】

2 8 感光層

2 b 配光階

2 6 彩光層



2 d 磁光度

電荷発生物質

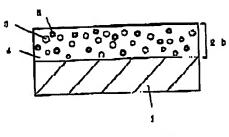
バインダー

電荷輸送物質

電荷発生層

食荷輸送商

[图2]



[四4]

